

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.46:[547.415.1+547.442.3]+543.442.3

СТРОЕНИЕ ДВУХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ
БИС-ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТО-(N,N,N'N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИН)МАГНИЯЕ.С. Викулова¹, К.В. Жерикова¹, Д.А. Пирязев^{1,2},
И.В. Корольков^{1,2}, Н.Б. Морозова¹, И.К. Игуменов¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: lazorevka@mail.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 ноября 2016 г.

Методом РСА изучено строение двух полиморфных модификаций $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2]$ ($\text{tmeda} = \text{N,N,N'N'}$ -тетраметилэтилендиамин, $\text{tfac} = \text{трифторацетилацетон}$). Кристаллографические данные для α -модификации: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 8,0874(4)$, $b = 20,2826(11)$, $c = 12,8759(7) \text{ \AA}$, $\beta = 90,6350(1)^\circ$, $V = 2111,5(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R = 0,0583$, для β -модификации: пр. гр. $C2/c$, $a = 8,8698(4)$, $b = 13,3441(8)$, $c = 18,1189(11) \text{ \AA}$, $\beta = 92,280(2)^\circ$, $V = 2142,8(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R = 0,0537$. В обоих случаях структура молекулярного островного типа, координационное окружение магния представляет собой искаженный октаэдр, tfac -лиганды находятся в *транс*-положении. Межатомные расстояния и валентные углы идентичны, различие между двумя полиморфными модификациями заключается лишь в мотивах упаковки.

DOI: 10.26902/JSC20170829

Ключевые слова: магний, β -дикетонаты, диамины, МОСVD прекурсор, рентгеноструктурный анализ.

Разнолигандные комплексы магния с β -дикетонами рассматриваются как один из наиболее перспективных классов летучих прекурсоров для получения функциональных слоев оксида магния методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) [1–9]. При этом соединения данного типа с N-донорными лигандами являются термически более стабильными по сравнению со своими O-донорными аналогами [3], что и определяет их приоритет для применения в МОСVD. Среди всего разнообразия диаминов предпочтительнее использование производных этилендиамина, в частности N,N,N'N'-тетраметилэтилендиамина (tmeda), поскольку получаемые с их участием прекурсоры стабильнее, чем комплексы с производными пропилендиамина [9], и обладают большей летучестью по сравнению с соединениями с ароматическими аминами [7] или полиаминами [3, 6]. К настоящему времени определены кристаллические структуры двух соединений данного типа, в которых носителями β -дикетонатной составляющей являлись симметричные гексафторацетилацетон (Hhfac) [4] и дипивалоилметан (Hdpm или Hthd) [2, 3]. В данной работе методами рентгеновской дифракции исследовано строение комплекса с несимметричным лигандом — трифторацетилацетонатом (tfac) — $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2]$ **1**, который обладает всеми необходимыми для использования в процессах МОСVD термохимическими характеристиками [9].

Экспериментальная часть. Синтез комплекса **1** проводили согласно [9] по реакции соответствующего β -дикетоната магния с tmeda в гексане без применения инертных условий.

Выход 95 %. Элементный анализ выполнен в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова согласно опубликованным методикам [10, 11]. Для $C_{16}H_{24}F_6O_4N_2Mg$ (мас.%) найдено: С 43,0, Н 5,4, N 6,2, F 25,6; вычислено: С 43,0, Н 5,4, N 6,3, F 25,5. Кристаллы **1α**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выращены вакуумной сублимацией (100—130 °С, $5 \cdot 10^{-2}$ Торр). Кристаллы **1β** получены в результате синтеза **1** по методике [4] при очистке продукта вакуумной сублимацией (100—130 °С, $5 \cdot 10^{-2}$ Торр, выход менее 5 %).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Карра Apex2 DUO, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора при температуре 150(2) К для **1α** и 296(2) К для **1β**. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [12]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXTL [13]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Детали РСА и основные кристаллографические характеристики $C_{16}H_{24}F_6O_4N_2Mg$, $M 448,70$, для **1α**: сингония моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 8,0874(4)$, $b = 20,2826(11)$, $c = 12,8759(7) \text{ \AA}$, $\beta = 90,6350(10)^\circ$, $V = 2111,5(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,405 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,160 \text{ мм}^{-1}$, 62648 число измеренных отражений ($\theta_{\text{max}} = 32,69^\circ$), из них 7758 независимых, для 5923 отражений с $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0583$, $wR_2 = 0,1517$, $S = 1,061$, $\Delta\rho(\text{max/min}) = 1,04/-1,00 \text{ е/}\text{\AA}^3$; для **1β**: сингония моноклинная, пр. гр. $C2/c$, $a = 8,8698(4)$, $b = 13,3441(8)$, $c = 18,1189(11) \text{ \AA}$, $\beta = 92,280(2)^\circ$, $V = 2142,8(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,391 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,157 \text{ мм}^{-1}$, 11750 число измеренных отражений ($\theta_{\text{max}} = 30,52^\circ$), из них 3194 независимых, для 2381 отражений с $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0537$, $wR_2 = 0,1362$, $S = 1,043$, $\Delta\rho(\text{max/min}) = 0,38/-0,52 \text{ е/}\text{\AA}^3$. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в CCDC под номерами 1516091 (**1α**) и 1516090 (**1β**) (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 5\text{—}50^\circ$ (шаг $0,03^\circ$), накопление 1 с). Образцы истирали без использования растворителя и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем вазелинового масла. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогичным образом.

Результаты и их обсуждение. Исследуемое соединение **1** имеет молекулярную островную структуру. Наиболее значимые геометрические параметры молекул **1α** и **1β** приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

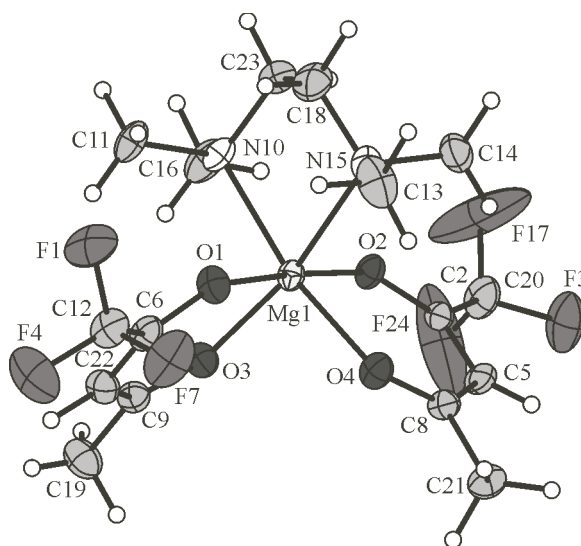
Основные межатомные расстояния (\AA) и величины хелатных углов (град.)
в молекулах $[Mg(\text{tmeda})(\text{tfac})_2]$ **1α** и **1β**

1α				1β	
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Mg(1)—O(1)	2,0266(12)	Mg(1)—N(2)	2,2616(15)	Mg(1)—O(1)	2,0477(13)
Mg(1)—O(2)	2,0535(13)	O(1)—C(2)	1,258(2)	Mg(1)—O(2)	2,0457(11)
Mg(1)—O(3)	2,0427(12)	O(2)—C(4)	1,2513(19)	Mg(1)—N(1)	2,2641(16)
Mg(1)—O(4)	2,0606(13)	O(3)—C(7)	1,2606(17)	O(1)—C(4)	1,2606(19)
Mg(1)—N(1)	2,2867(16)	O(4)—C(9)	1,2527(19)	O(1)—C(2)	1,249(2)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)—Mg(1)—O(2)	86,09(5)	N(2)—Mg(1)—N(1)	80,42(6)	O(2)—Mg(1)—O(1)	85,93(5)
O(3)—Mg(1)—O(4)	85,63(5)			N(1)*—Mg(1)—N(1)	81,14(9)

* $-x$, $+y$, $1/2-z$.

Рис. 1. Структура молекулы $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2]$ в структуре 1α .

Эллипсоиды тепловых смещений показаны с 50%-ой вероятностью



С учетом различия в симметрии и температуре съемки, строение молекул в структурах 1α и 1β одинаково; таким образом, 1α и 1β являются полиморфными модификациями. Порошковые дифрактограммы поликристаллических образцов, получаемых непосредственно в результате синтеза **1** по методике [9], а также при вакуумной сублимации или перекристаллизации продукта из типичных органических растворителей (гексан, хлороформ, толуол и др.) соответствуют рассчитанной из данных РСА для 1α . В молекулах комплекса все лиганды координированы бидентатно-циклическим способом, таким образом, координационный полиэдр атома магния представляет собой искаженный октаэдр (рис. 1). Длины связей Mg—O варьируются в узком интервале 2,0266(12)—2,0606(13) Å, расстояния Mg—N практически равны, величина угла NMgN составляет 80,44(6) в 1α и 81,14(9)° в 1β . Лиганды *tfac* находятся в *транс*-положении, образованные ими металлоциклы практически плоские (углы перегиба по линии O...O составляют 0,8 и 2,0° для 1α и 4,8° для 1β), величины хелатных углов OMgO меньше 90° (среднее значение в 1α 85,9(2)°). Кристаллическая упаковка сформирована образованными за счет отталкивания CF_3 -групп соседних молекул псевдоцепочками, гофрированными в направлении *a* в структуре 1α (рис. 2, *a*) и линейными в направлении *b* в 1β (см. рис. 2, *б*).

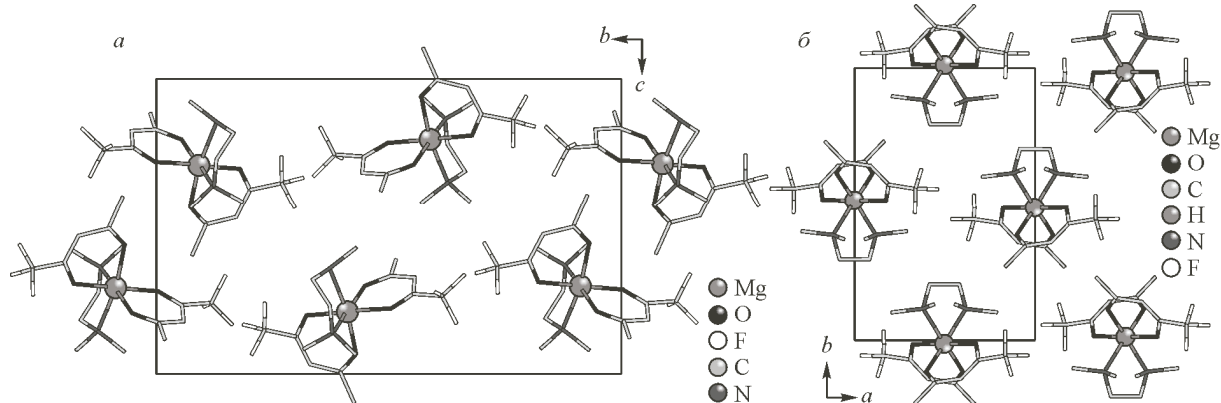


Рис. 2. Упаковка молекул в кристаллах 1α (*a*) и 1β (*б*)

Т а б л и ц а 2

Кристаллохимические характеристики комплексов $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$, L = hfac [4], tfac, thd [2]

L	T, К	Пр. гр.	V/Z, Å ³	$d_{\text{выч}}$, г/см ³	$d(\text{Mg—O})_{\text{ср}}$, Å	$d(\text{Mg—N})_{\text{ср}}$, Å	$\theta(\text{OMgO})_{\text{хелат.}}$, град.	$\theta(\text{NMgN})$, град.
hfac	3	153(2)	C2/c	581,4	1,584	2,052[9]	85,60(5)	82,41(9)
tfac	1α	150(2)	P2 ₁ /c	527,9	1,405	2,046[13]	85,9[2]	80,42(6)
	1β	296(2)	C2/c	535,7	1,391	2,047[1]	85,93(5)	81,14(9)
thd	2	153(2)	P2 ₁ /n	823,7	1,022	2,017[14]	86,5[1]	79,51(8)

В целом строение $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2]$ аналогично ранее описанным родственным разнолигандным комплексам $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$, где $\text{L} = \text{thd}$ **2** [2, 3], hfac **3** [4] (табл. 2). В ряду $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$ введение CF_3 -заместителей в β -дикетонатный лиганд ($\text{thd} \rightarrow \text{tfac} \rightarrow \text{hfac}$) приводит к незначительному изменению длин связей $\text{Mg}-\text{O}$ (увеличение на 0,03—0,04 Å) и $\text{Mg}-\text{N}$ (уменьшение на 0,04—0,06 Å), причем комплекс **1** с $\text{L} = \text{tfac}$ занимает "промежуточное" положение: среднее расстояние $\text{Mg}-\text{O}$ в его молекуле близко к таковому в соединении **3**, а $\text{Mg}-\text{N}$ — к расстоянию в комплексе **2**. Величины хелатных углов OMgO в рассматриваемых соединениях практически совпадают, углы NMgN отличаются не более чем на 3°.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области, проект "Разработка процессов получения пленочных оксидных наноматериалов с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболева И.Е., Троянов С.И., Кузьмина Н.П. // Коорд. химия. — 1996. — **22**, № 8. — С. 579.
2. Babcock J.R., Benson D.D., Wang A. et al. // Chem. Vap. Depos. — 2000. — **6**, N 4. — P. 180.
3. Hatanpää T., Kansikas J., Mutikainen I. et al. // Inorg. Chem. — 2001. — **40**, N 4. — P. 788.
4. Wang L., Yang Yu, Ni J. et al. // Chem. Mater. — 2005. — **17**, N 23. — P. 5697.
5. Maria M., Selvakumar J., Raghunathan V.S. et al. // Thermochim. Acta — 2008. — **474**, N 1. — P. 87.
6. Maria M., Selvakumar J., Raghunathan V.S. et al. // Surf. Coat. Tech. — 2009. — **204**. — P. 222.
7. Brahma S., Srinidhi M., Shivashankar S.A. et al. // J. Molec. Struct. — 2013. — **1035**. — P. 416.
8. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Zelenina L.N. et al. // Key Eng. Mater. — 2012. — **508**. — P. 215.
9. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Korolkov I.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. — 2014. — **118**, N 2. — P. 849 – 856.
10. Фадеева В.П., Морякина И.М. // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. — 1981. — **6**. — С. 113.
11. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // J. Anal. Chem. — 2008. — **63**. — P. 1094.
12. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. — 2008. — **A64**, N 1. — P. 112.